

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

---

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

---

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

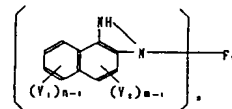
**(54) PROCESSING METHOD FOR SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL**

(11) 4-80746 (A) (43) 13.3.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-196006 (22) 23.7.1990  
 (71) KONICA CORP (72) HIROYUKI ATOYAMA(1)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. G03C5/29, G09B57/00, G03C1/83

**PURPOSE:** To ensure high image quality, improved whiteness and satisfactory shelf stability and to reduce residual color even in the case of very rapid processing by incorporating a specified dye into a hydrophilic colloidal layer and further incorporating an oil-soluble optical whitening agent.

**CONSTITUTION:** Hydrophilic colloidal layers including at least one photosensitive silver halide emulsion layer sensitized in an IR region are formed on a base, at least one kind of dye represented by formula I (where each of  $V_1$  and  $V_2$  is sulfo or carboxy,  $n$  is 1, 2, 3 or 4 and  $m$  is 1, 2 or 3) is incorporated into at least one of the colloidal layers and an oil-soluble optical whitening agent is further incorporated into the dye-contg. colloidal layer or other colloidal layer. The resulting sensitive material is processed by development, fixation and washing and/or stabilization within 40sec with an automatic processing machine having  $\geq 1,500\text{mm/min}$  line speed. High image quality, improved whiteness and superior shelf stability are ensured and residual color or unevenness in residual color is reduced even in the case of very rapid processing.

• ( I )

**(54) PROCESSING METHOD FOR SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL**

(11) 4-80747 (A) (43) 13.3.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-196007 (22) 23.7.1990  
 (71) KONICA CORP (72) HIROYUKI ATOYAMA(1)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. G03C5/29, G03C1/83

**PURPOSE:** To ensure high image quality, improved whiteness and satisfactory shelf stability and to reduce residual color even in the case of very rapid processing by incorporating a water-soluble dye having its absorption max. at  $\geq 700\text{nm}$  wavelength into a hydrophilic colloidal layer and further incorporating an oil-soluble optical whitening agent.

**CONSTITUTION:** Hydrophilic colloidal layers including at least one photosensitive silver halide emulsion layer sensitized in an IR region are formed on a base, at least one kind of water-soluble dye having its absorption max. at  $\geq 700\text{nm}$  wavelength is incorporated into at least one of the colloidal layers and an oil-soluble optical whitening agent is further incorporated into the dye-contg. colloidal layer or other colloidal layer. The resulting sensitive material is processed by development, fixation and washing and/or stabilization within 40sec with an automatic processing machine having  $\geq 1,500\text{mm/min}$  line speed. High image quality, improved whiteness and superior shelf stability are ensured and residual color or unevenness in residual color is reduced even in the case of very rapid processing.

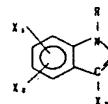
**(54) IMAGE FORMING METHOD**

(11) 4-80748 (A) (43) 13.3.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-194644 (22) 23.7.1990  
 (71) FUJI PHOTO FILM CO LTD (72) NOBUAKI INOUE  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. G03C5/29, G03C1/035, G03C1/06, G03C5/305

**PURPOSE:** To form a line image having superior image quality and suitability to enlargement and scale-down by using specified silver halide, incorporating a specified redox compd. into an emulsion layer or another hydrophilic colloidal layer and specifying the compsn. of a developing soln.

**CONSTITUTION:** When a photographic sensitive material having a silver halide emulsion layer is imagewise exposed and processed with an aq. alkali developing soln., silver halide contg. at least 30mol% silver bromide is used in the emulsion layer and a redox compd. releasing a development inhibitor on being oxidized is incorporated into the emulsion layer or another hydrophilic colloidal layer. The developing soln. contains at least 0.15mol/l dihydroxybenzene developing agent but does not practically contain an auxiliary developing agent and further contains at least 0.25mol/l free sulfite ions, a compd. represented by formula I (where  $X_1$  is H or nitro and each of  $X_2$  and  $X_3$  is H or 1-4C alkyl) and an alkali agent enough to adjust the developing soln. to  $\text{pH} \geq 10.5$ . A line image having superior image quality and suitability to enlargement and scale-down can be formed.

( I )



*Didn't see in  
res*

PTO 2005-5133

S.T.I.C. Translations Branch

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-80747

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)3月13日

G 03 C 5/29  
1/83

8910-2H  
6906-2H

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全21頁)

⑭ 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法

⑮ 特 願 平2-196007

⑯ 出 願 平2(1990)7月23日

⑰ 発 明 者 後 山 弘 之 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内  
⑱ 発 明 者 吉 田 和 弘 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内  
⑲ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号  
⑳ 代 理 人 弁理士 坂口 信昭

明 細 書

1 発明の名称

ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法

2 特許請求の範囲

(1) 支持体上に、赤外増感された少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を含む親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料の処理方法において、上記親水性コロイド層の少なくとも1層が700nm以上に吸収極大を持つ水溶性染料の少なくとも1種を含有すると共に該染料を含有する親水性コロイド層又は他の親水性コロイド層が油溶性蛍光増白剤を含有し、かつ現像・定着・水洗及び/又は安定化の全処理をラインスピードが1500mm/min以上の自動現像機を用い40秒以内の処理時間で行なうことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

(2) 前記染料及び油溶性蛍光増白剤を含有する親水性コロイド層がハレーション防止層であることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はハロゲン化銀写真感光材料の処理方法に関し、詳しくは高画質で白度が改良され保存性がよく超迅速処理を行なった時にも残色が少ないハロゲン化銀写真感光材料の処理方法に関する。

(従来の技術)

露光用の光源として赤外線に発光する光源を用いると、明るいセーフライトが使用でき、取り扱い作業上有利である。このため赤外線に分光増感されたハロゲン化銀写真感光材料が提案されている。このような写真感光材料は、例えばいわゆるスキヤナー方式を利用して、露光し画像を形成することができる。

スキヤナー方式による画像形成方式は、原図を走査し、その画像信号に基づいてハロゲン化銀写真感光材料上に露光を行い、原図の画像に対応するネガ画像もしくはポジ画を形成するものである。スキヤナー方式による画像形成方法を実用した記録装置は種々あり、これらのスキヤナー方式

記録装置の記録用光源として、半導体レーザー、He-Neレーザー、アルゴンレーザー、発光ダイオード(LED)が用いられている。

一方、赤外分光増感されたハロゲン化銀写真印画紙には、ハレーションやイラジエーションを防止して画質を向上するために赤外に吸収を有する染料を用いるのが一般的である。またハロゲン化銀写真印画紙の処理後の白さを高めるために蛍光増白剤を適用することはよく知られている技術である。

蛍光増白剤として油溶性蛍光増白剤を用いることは、現像処理中に蛍光増白剤が流出しにくいという点で水溶性蛍光増白剤より優れている。

油溶性蛍光増白剤を感光材料中に添加する技術としては例えば英国特許 1,072,815号、特開昭45-37378号、特開昭 80-134232号などに記載されているように、油溶性蛍光増白剤を有機溶媒に溶解して感光材料中に添加する方法が知られている。

ところが油溶性蛍光増白剤を、赤外分光増感されかつある種の赤外に吸収を有する染料を含有す

るハロゲン化銀写真印画紙に適用すると、高温下に晒された時に感度低下、即ち感度安定性ないし保存性が劣化するという問題があることがわかった。

従って、高画質で白度が改良されかつ感度保存性(単に保存性ということもある)も優れた写真印画紙に使用し得る染料の開発が望まれている。

今日までに、前記の要請を満足する染料をみいだすことを目的として、多くの努力がなされ、多数の染料が提案されてきた。例えば米国特許 3,247,127号、特公昭39-22088号、特開昭50-81827号、特開昭52-34716号等に記載されたオキソノール染料、米国特許 1,845,404号に代表されるステリル染料、米国特許 2,483,747号に代表されるメロシアン染料、米国特許 2,843,488号に代表されるシアニン染料等がある。

しかし、前記の要請をすべて満足する良好な染料は非常に少ないのが実情である。

一方、近年ハロゲン化銀写真感光材料の消費量は、増加の一途をたどっている。このためハロゲ

ン化銀写真感光材料の現像処理枚数が増加し、現像処理の迅速化、つまり同一時間内での処理量を増加させることが要求されている。この傾向は、印刷製版分野でも見受けられる。即ち、情報の即時性や回数が増加が急増しているため、印刷製版の作業も短納期にしかもより多くの量をこなす必要が出てきている。この様な印刷製版業界の要望を満たすには、印刷工程の簡易化を促進するとともに、印刷製版用感光材料を一層迅速に処理する必要がある。

しかし、油溶性蛍光増白剤と従来の染料を含有する赤外分光増感されたハロゲン化銀写真印画紙に超迅速処理を適用すると、残色または残色ムラが出易くなる問題があった。

〔発明が解決しようとする課題〕

そこで本発明の目的は、高画質で白度が改良され、かつ保存性にも優れ、さらに超迅速処理を行った時にも残色または残色ムラが少ないハロゲン化銀写真感光材料の処理方法を提供することを課題とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明の上記目的は、支持体上に、赤外増感された少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を含む親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料の処理方法において、上記親水性コロイド層の少なくとも1層が700nm以上に吸収極大を持つ水溶性染料の少なくとも1層を含有すると共に該染料を含有する親水性コロイド層又は他の親水性コロイド層が油溶性蛍光増白剤を含有し、かつ現像・定着・水洗及び/又は安定化の全処理をラインスピードが1500mm/min以上の自動現像機を用い40秒以内の処理時間で行なうことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法によって達成される。

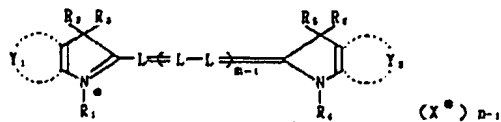
また本発明の好ましい態様としては、前記染料及び油溶性蛍光増白剤を含有する親水性コロイド層がハレーション防止層であることである。

以下、本発明について詳説する。

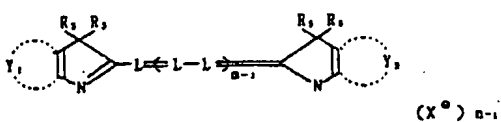
まず700nm以上に吸収極大を持つ水溶性染料について説明する。

700nm以上に吸収極大を持つ水溶性染料は、好ましくは以下の一般式(I a)、(I b)、(I c)で表される染料である。

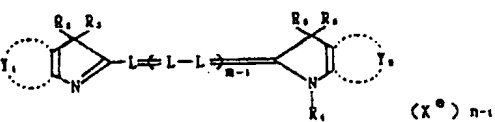
一般式(I a)



一般式(I b)



一般式(I c)



(式中、R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は各々アルキル基を表し、Y<sub>1</sub>及びY<sub>2</sub>はピロロピリジ

基、ホスホン酸基等が挙げられ、これらの酸基は各々、その塩を包含する。塩としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、アンモニウム、トリエチルアミン、ピリジン等の有機アンモニウム塩を挙げることができる。

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>で表されるアルキル基は、好ましくは炭素数1~8の低級アルキル基(例えばメチル、エチル、プロピル、i-プロピル、ブチル基等)を表し、前記の酸置換基又は-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OR基以外の置換基を有してもよい。

Rで表されるアルキル基は炭素数4以下の低級アルキル基が好ましい。

-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OR基を含む置換基としては、例えばヒドロキシエチル基、ヒドロキシエトキシエチル基、メトキシエトキシエチル基、ヒドロキシエチルカルバモイルメチル基、ヒドロキシエトキシエチルカルバモイルメチル基、H,R-ジヒドロキシエチルカルバモイルメチル基、ヒドロキシエチルスルファモイルエチル基、メトキシエトキシエトキシカルボニルメチル基等を げることができる。

ン環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、かつ、Y<sub>1</sub>の環内に

結合を含み、Y<sub>2</sub>の環内に結合を含むものとする。

一般式(I a)におけるR<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>、一般式(I b)におけるR<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>及び一般式(I c)におけるR<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>は各々、染料分子が少なくとも2個の酸基を有することを可能にする基又は-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OR基を1個以上有する置換基を少なくとも2個有することを可能にする基を表す。Rは水素原子又はアルキル基を表す。

Lはメチン基を表し、X<sup>m</sup>はアニオンを表す。mは4又は5の整数を表し、nは1又は2の整数を表す。染料が分子内塩を形成する時はnは1である。)

前記一般式(I a)、(I b)及び(I c)における酸基としては、スルホン酸基、カルボン酸

Y<sub>1</sub>及びY<sub>2</sub>が有してもよい、その他の置換基としては、スルホ基(塩を含む)、カルボキシ基(塩を含む)、ヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン原子(例えば fluorine, chlorine, 臭素原子等)等が挙げられる。

Lで表されるメチン基も置換基を有してもよく、置換基としては炭素数1~5の置換または無置換の低級アルキル基(例えばメチル、エチル、3-ヒドロキシプロピル、2-スルホエチル基等)、ハロゲン原子(例えば fluorine, chlorine, 臭素原子等)、アリール基(例えばフェニル基)、アルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ基等)などが挙げられる。またメチン基の置換基同士が結合して3つのメチン基を含む6員環(例えば4,4'-ジメチルシクロヘキセン環)を形成してもよい。

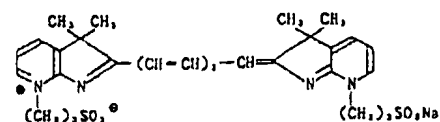
X<sup>m</sup>で表されるアニオンは、特に制約されないが、具体例としてハロゲンイオン、p-トルエンスルホン酸イオン、エチル硫酸イオン等が挙げられる。

本発明に好ましく用いられる一般式(I a)。

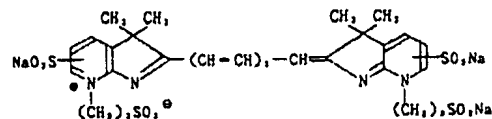
(I b) 及び (I c) で表される染料の具体例を  
以下に示すが、これらに限定されない。

具体的化合物

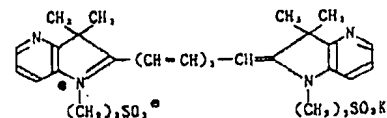
(1-1)



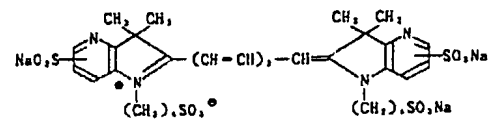
(1-2)



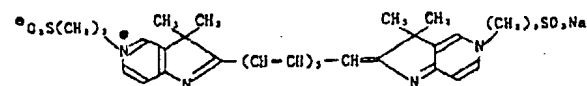
(1-3)



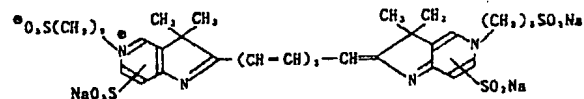
(1-4)



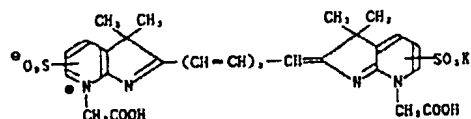
(1-5)



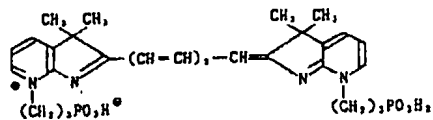
(1-6)



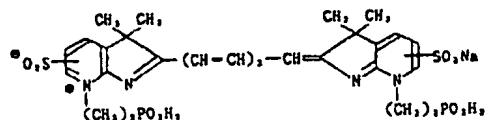
(1-7)



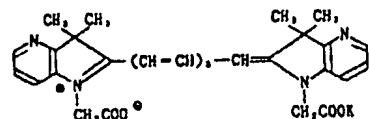
(1-8)



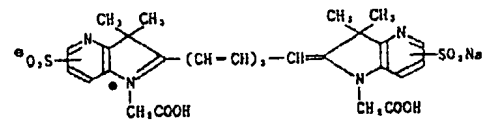
(1-9)



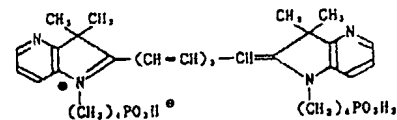
(1-10)



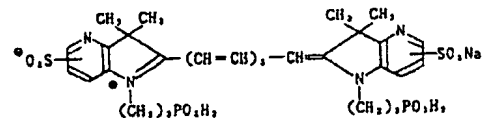
(1-11)



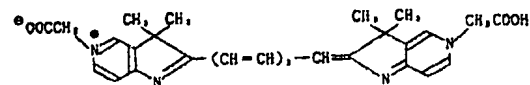
(1-12)



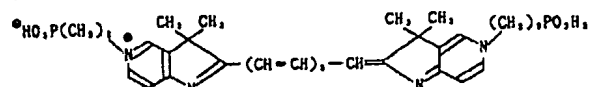
(1-13)



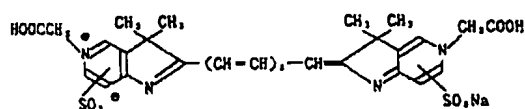
(1-14)



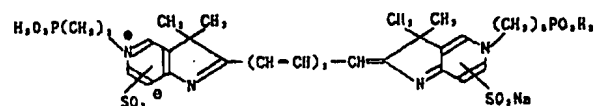
(1-15)



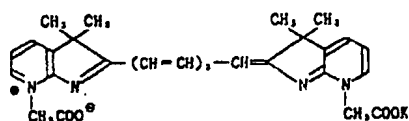
(1-16)



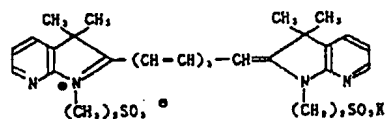
(1-17)



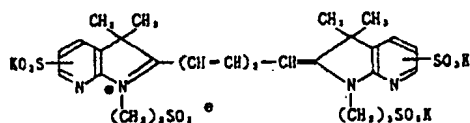
(1-18)



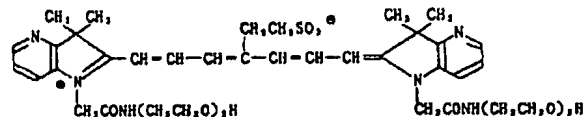
(1-19)



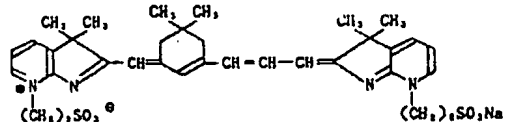
(1-20)



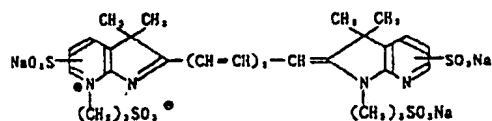
(1-26)



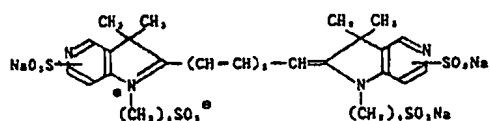
(1-27)



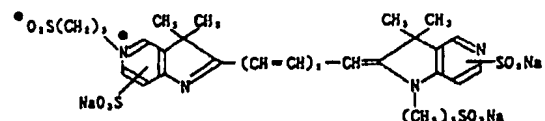
(1-28)



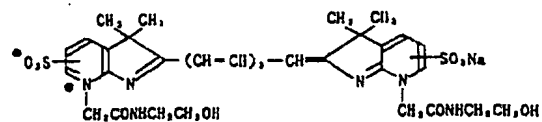
(1-29)



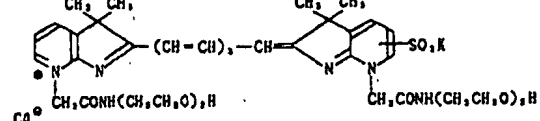
(1-30)



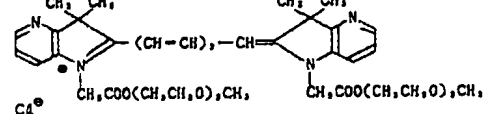
(1-21)



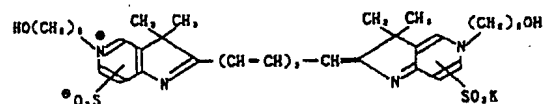
(1-22)



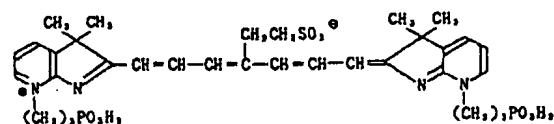
(1-23)



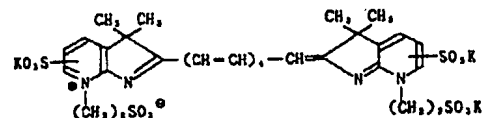
(1-24)



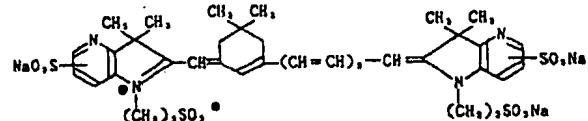
(1-25)



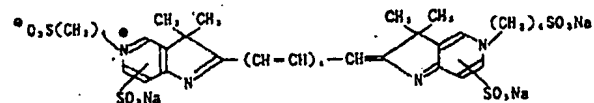
(1-31)



(1-32)

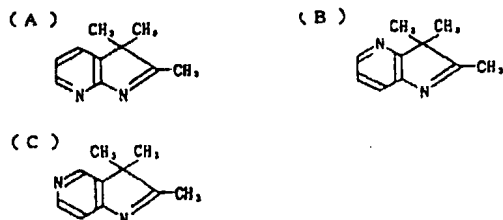


(1-33)



前記染料は、ジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサエティ (J.Chem.Soc.) 188頁 (1933年)、米国特許 2,895,855号及び特開昭 82-123454号等を参考にして合成することができる。

前記染料の母核としては例えば次の様な化合物が挙げられる。



化合物 (A) は J.Chem.Soc., 3202 (1958) に記載の方法及び英国特許 870,753号に記載の方法で合成することができる。

化合物 (B) は J.Chem.Soc., 584 (1961) に記載の方法で合成することができる。

化合物 (C) は英国特許 841,588号に記載の方法で合成することができる。

これらの母核を用いて四級化、スルホン化等を

いることもできる。

具体的な染料の使用量はその目的に応じ異なり一律には定めてくいが、一般に  $10^{-2}$ g/m<sup>2</sup> ~ 1.0g/m<sup>2</sup>、特に  $10^{-2}$ g/m<sup>2</sup> ~ 0.5g/m<sup>2</sup> の範囲に好ましい量を見い出すことができる。

前記染料は、ハロゲン化銀写真感光乳剤中に含有させてイラジエーション防止染料として用いることもできるし、また非感光性の親水性コロイド層中に含有させてハレーション防止染料又はフィルター染料として用いることもできる。また非感光性の親水性コロイド層の中でも上部に位置する層（保護層等）に添加されてセーフライト安全性を付与するための染料として用いてもよい。本発明においてはハレーション防止層に含有せしめてハレーション防止染料として用いることが好ましい。

次に本発明に用いられる油溶性蛍光増白剤について説明する。

油溶性蛍光増白剤としては、例えば英国特許 788,234号に記載された置換スチルベン、置換ク

マリンや米国特許第 3,135,762号に記載された置換チオフェン類等が有用であり、特公昭 45-37378号、特開昭 50-126732号に開示されているような油溶性蛍光増白剤が特に有利に使用できる。

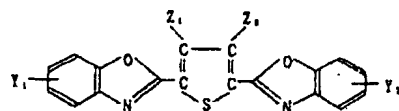
必要に応じて行うことができる。又は、J.Chem.Soc., 3202 (1958) 及び J.Chem.Soc., 584 (1961) に記載の合成法に準じてN-アルキル-N-ピリジリヒドラジンを合成しヒドラゾンを経て環化反応を行い、必要に応じ酸処理することにより1-アルキル置換-3H-ピロロピリジン誘導体を得、これを出発物質とすることもできる。

上記染料は適当な溶媒（例えば水、アルコール（例えばメタノール、エタノールなど）、メチルセロソルブなど、或いはこれらの混合溶媒）に溶解して親水性コロイド層用塗布液中に添加される。

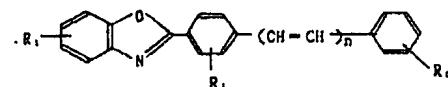
前記染料は2種以上組み合わせて用いることもできる。本発明において、一般式 (I a)、(I b) または (I c) で表される化合物はその少なくともいずれかの化合物が1種被処理感光材料に含有されていればよく、また、任意の組み合わせ（例えば同じ一般式で表される化合物同士とか、他の式で表される化合物同士であるとか）で2種以上用

油溶性蛍光増白剤としては、下記一般式 (II a)、(II b)、(II c) および (II d) で表されるものが有利に用いられる。

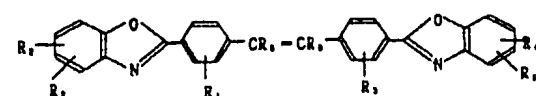
一般式 (II a)



一般式 (II b)

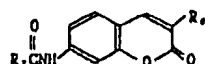


一般式 (II c)





## 一般式 (II d)

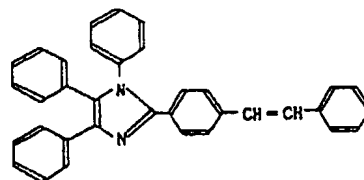


但し上記一般式 (II a) ~ (II d) 中、Y<sub>1</sub> 及び Y<sub>2</sub> はアルキル基、Z<sub>1</sub> 及び Z<sub>2</sub> は水素原子またはアルキル基、n は 1 または 2、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> はアリール基、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、シアノ基、カルボキシ基、アミド基、エステル基、アルキルカルボニル基、アルキルスルホ基またはジアルキルスルホニル基または水素原子である。R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> は水素原子、メチル基、エチル基等の如きアルキル基またはシアノ基である。R<sub>3</sub> はフェニル基、ハロゲン原子またはアルキル置換フェニル基である。R<sub>4</sub> はアミノ基または有機一級または二級アミンである。

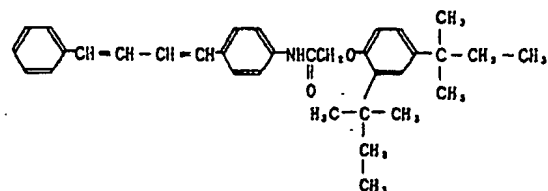
次に、本発明に用いられる油溶性蛍光増白剤の例示化合物を挙げるが、これらに限定されるものでない。

## (例示油溶性蛍光増白剤)

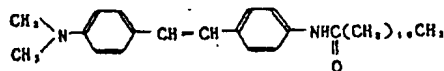
## (II-1)



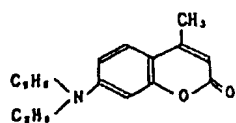
## (II-2)



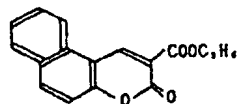
## (II-3)



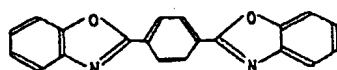
## (II-4)



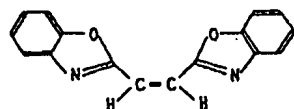
## (II-5)



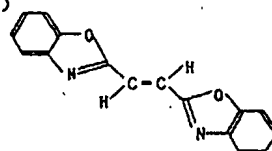
## (II-6)



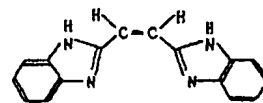
## (II-7)



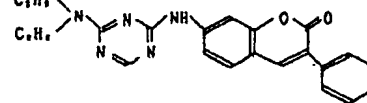
## (II-8)



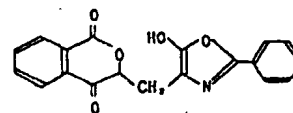
## (II-9)



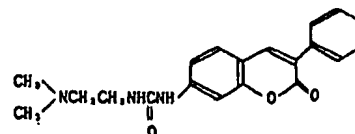
## (II-10)



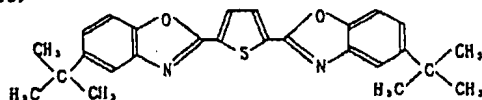
## (II-11)



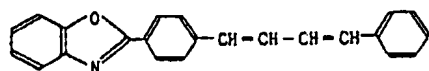
## (II-12)



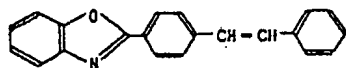
(II-13)



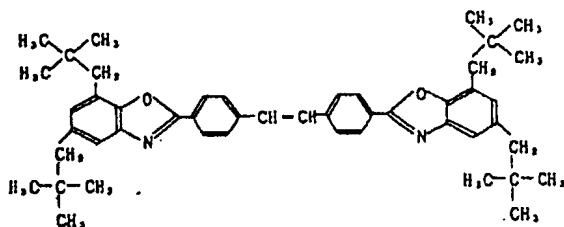
(II-14)



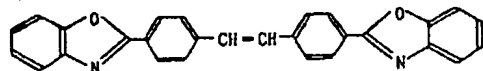
(II-15)



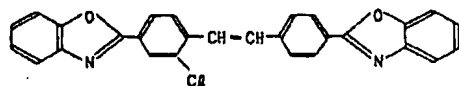
(II-16)



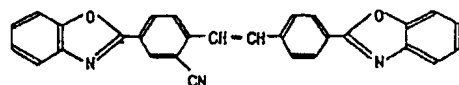
(II-17)



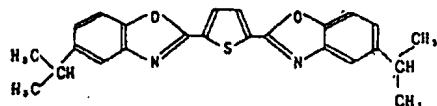
(II-23)



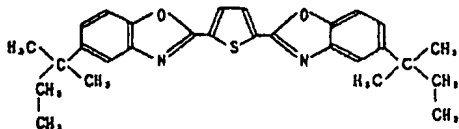
(II-24)



(II-25)



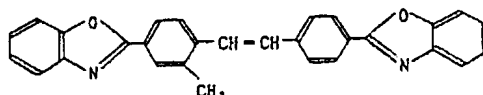
(II-26)



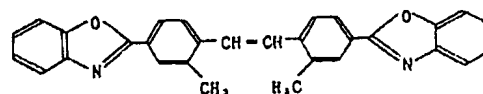
なお上記例示蛍光増白剤は、独で用いてもよく、二種以上混合して用いてもよい。

蛍光増白剤の使用量は、仕上がり印刷紙中に1～200mg/m<sup>2</sup>存在するように添加するのが好まし

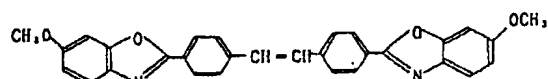
(II-18)



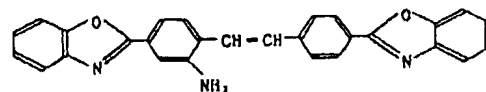
(II-19)



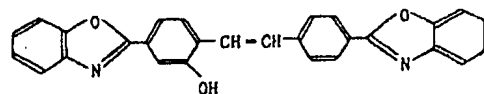
(II-20)



(II-21)



(II-22)



く、5～50mg/m<sup>2</sup>の範囲で用いるのが最も好ましい。

本発明に用いられる蛍光増白剤乳化分散物の添加層は支持体上の写真構成層ならどの層でもかまわないが、いわゆるブルーミングを防止するという観点からはハロゲン化銀乳剤層もしくはより支持体に近い層（中間層などの親水性コロイド層）に添加するのがよい。

油性蛍光増白剤の添加方法としては、1つには従来油性カプラーや油性紫外線吸収剤等に用いられるのと同様の方法、すなわち、高沸点有機溶剤中に必要に応じて低沸点溶剤と共に溶解し、界面活性剤を含むゼラチン水溶液と混合して、コロイドミル、ホモジナイザー、超音波分散装置等の乳化装置により乳化分散物として添加する方法がある。

本明細書で言う高沸点溶剤とは、沸点が200℃を超える溶剤のことである。本発明に用いることができる高沸点溶剤としては、カルボン酸エステル類、リン酸エステル類、カルボン酸アミド類、

エーテル類、置換された炭化水素類等があり、具体的にはジ-*n*-ブチルフタル酸エステル、ジイソオクチルフタル酸エステル、ジメトキシエチルフタル酸エステル、ジ-*n*-ブチルアジピン酸エステル、ジイソオクチルアゼイン酸エステル、トリ-*n*-ブチルクエン酸エステル、ブチルウラル酸エステル、ジ-*n*-セバシン酸エステル、トリクレジルリン酸エステル、トリ-*n*-ブチルリン酸エステル、トリイソオクチルリン酸エステル、*N,N*-ジエチルカプリル酸アミド、*N,N*-ジメチルパルミチン酸アミド、*n*-ブチル-ベンタデシルフェニルエーテル、エチル-2,4-*tert*-ブチルフェニルエーテル、コハク酸エステル、マレイン酸エステル、塩化パラフィン等があり、これらを一種または二種以上組合せ使用することもできる。

また、低沸点溶剤としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、シクロヘキサン、プロピレンカーボネート、メタノール、*sec*-ブチルアルコール、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ベンゼン、クロロホルム、アセトン、メチルエチルケト

ン、ジエチルスルホキサイド、メチルセロソルブ等があり、これらを必要に応じて一種または二種以上組合せ使用することもできる。

更に界面活性剤としてはアニオン活性剤、非イオン活性剤及びそれらを組み合わせて用いることができ、例えばアルキルベンゼンスルホン酸塩、スルホコハク酸エステル塩、サポニン等が用いられる。

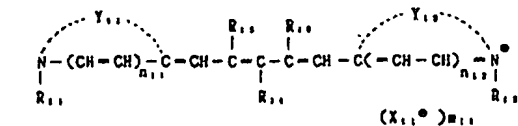
ゼラチンとしてはアルカリ法ゼラチン、酸性法ゼラチン、変性ゼラチン（例えば特公昭 38-4854号、同40-12237号公報、米国特許第 2,525,753号明細書等に記載の変性ゼラチンなど）を単独または二種以上組み合わせて用いることができ、必要に応じて天然又は合成バインダー（例えばポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなど）も使用し得る。

油溶性蛍光増白剤の他の添加方法として、油溶性蛍光増白剤をあらかじめモノマー中に溶解してから重合してラテックス分散物としたり、親水性ポリマーラテックス中の補助増白剤を用いて塗覆さ

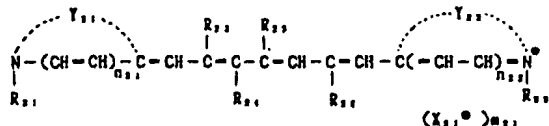
せてラテックス分散物として添加する方法がある。これらの方法は例えば特開昭 50-126732号、特公昭51-47043号、米国特許第 3,418,127号、同第 3,358,102号、同第 3,558,316号、同 3,788,854号等に開示されている。

本発明におけるハロゲン化銀写真感光材料を赤外増感するため使用する赤外増感色素は任意の色素でよく、例えば下記一般式 (III a)、(III b) で表される化合物が好ましく用いられる。

一般式 (III a)



一般式 (III b)



〔式中、 $\text{Y}_{11}$ 、 $\text{Y}_{12}$ 、 $\text{Y}_{13}$ および $\text{Y}_{14}$ は、各々5員または6員の含窒素複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、例えばベンゾチアゾール

環、ナフトチアゾール環、ベンゾセリナゾール環、ナフトセリナゾール環、ベンゾオキサゾール環、ナフトオキサゾール環、キノリン環、3,3'-ジアルキルインドレニン環、ベンツイミダゾール環、ピリジン環等を挙げることができる。

これらの複素環は、低級アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アリール基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい。

$\text{R}_{11}$ 、 $\text{R}_{12}$ 、 $\text{R}_{13}$ および $\text{R}_{14}$ は、各々置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表す。

$\text{R}_{11}$ 、 $\text{R}_{14}$ 、 $\text{R}_{15}$ 、 $\text{R}_{16}$ 、 $\text{R}_{24}$ 、 $\text{R}_{25}$ および $\text{R}_{26}$ は各々水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、ベンジル基、 $-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{W}_1 \\ \text{W}_2 \end{smallmatrix}$ を表す。ここで $\text{W}_1$ と $\text{W}_2$ は各々置換もしくは無置換のアルキル基（アルキル部分の炭素原子数1～18、好ましくは1～4）、アリール基を表し、 $\text{W}_1$ と $\text{W}_2$ とは互いに連結して5員または6員の含窒素複素環を形成することも

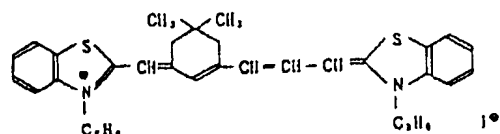
できる。

また、 $R_{13}$ と $R_{15}$ および $R_{23}$ と $R_{25}$ は互いに連結して5員環または6員環を形成することができる。 $Y_{11}$ ,  $Y_{12}$ ,  $Y_{21}$ ,  $Y_{22}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{21}$ ,  $R_{22}$ ,  $R_{23}$ ,  $R_{24}$ ,  $R_{25}$ ,  $R_{26}$ のうちの1つは酸基（たとえばカルボニル基、スルホニル基等）もしくは酸基で置換されている基であることが好ましい。 $X_{11}$ および $X_{21}$ はアニオンを表す。酸基がある場合は $m_{11}$ ,  $m_{21}$ は0を、酸基がない場合は $m_{11}$ ,  $m_{21}$ は1を表す。 $n_{11}$ ,  $n_{12}$ ,  $n_{21}$ および $n_{22}$ は0または1を表す。

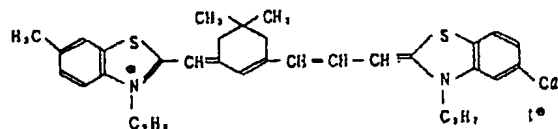
次に、本発明に好ましく用いられる増感色素の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

例示増感色素

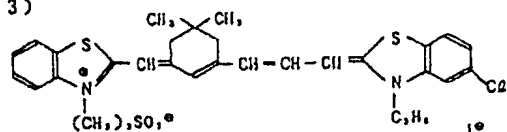
(III-1)



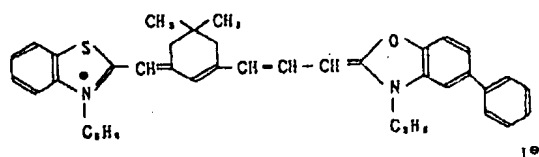
(III-2)



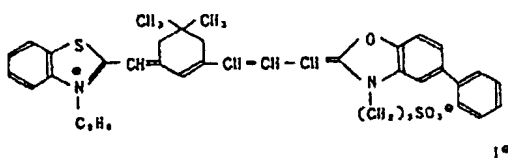
(III-3)



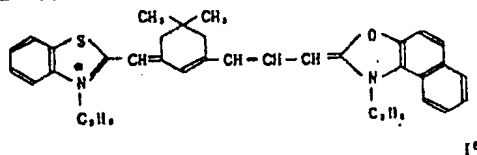
(III-4)



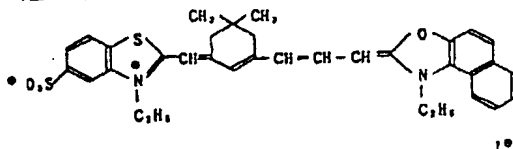
(III-5)



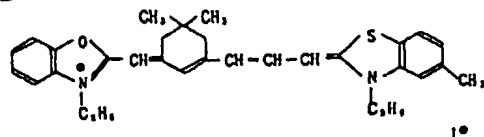
(III-6)



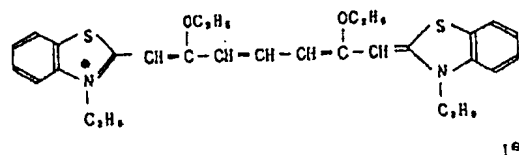
(III-7)



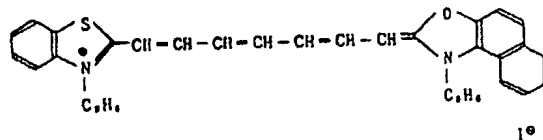
(III-8)



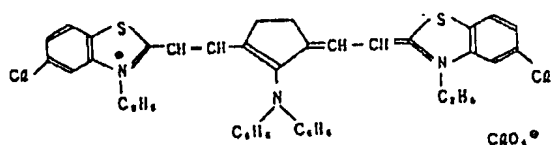
(III-9)



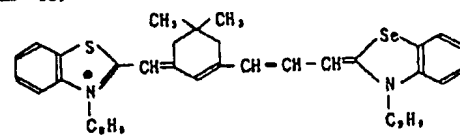
(III-10)



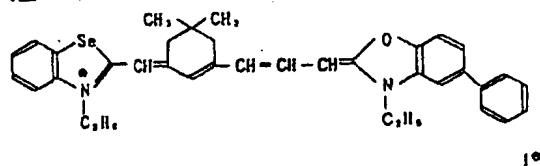
(III-11)



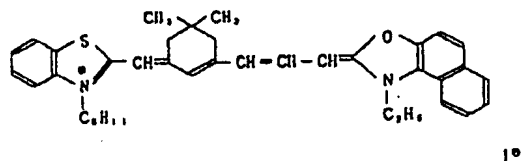
(III-12)



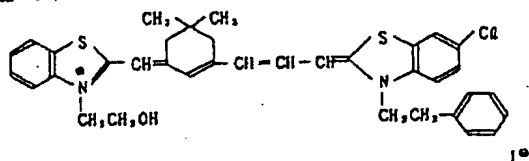
(III-13)



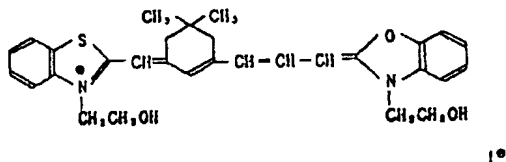
(III-14)



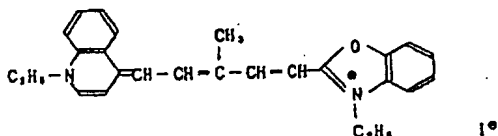
(III-15)



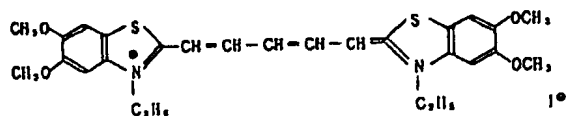
(III-16)



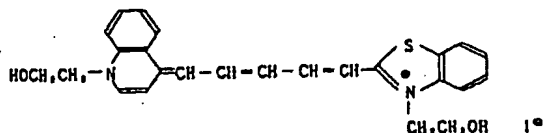
(III-21)



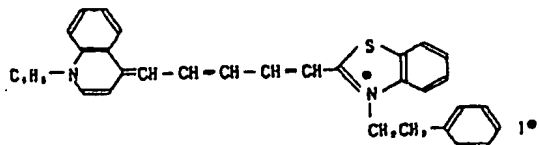
(III-22)



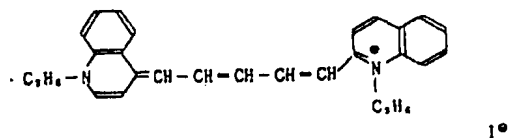
(III-23)



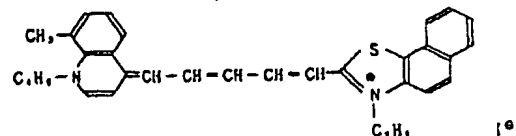
(III-24)



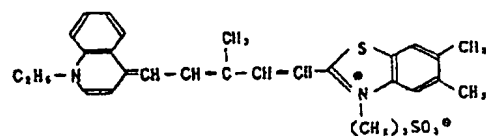
(III-17)



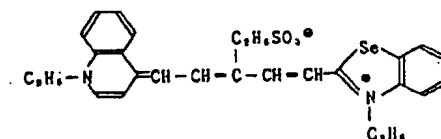
(III-18)



(III-19)



(III-20)



本発明に好ましく用いられる増感色素は好ましくはハロゲン化銀 1 モル当り 1 mg ~ 2 g、更に好ましくは 5 mg ~ 1 g の範囲で感光性ハロゲン化銀写真乳剤層中に含有される。

かかる増感色素は、直接乳剤中へ分散することができる。また、これらはまず適当な溶媒、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、メチルセロソルブ、アセトン、水、ピリジンあるいはこれらの混合溶媒などの中に溶解され、溶液の形で乳剤へ添加することもできる。

増感色素は、単独で用いてもよく、2 種類以上併用してもよい。また、上記以外の増感色素を組合せて用いることもできる。増感色素を併用する場合、総量で上記含有量になることが好ましい。

なお、上記増感色素は、米国特許 2,503,776 号、英国特許 742,112 号、仏国特許 2,085,662 号、特公昭 40-2348 号を参照して容易に合成することができる。

本発明が適用されるハロゲン化銀写真感光材料に用いられるハロゲン化銀としては、臭化銀、塩化銀、沃臭化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀等の任意のハロゲン化銀が包含され、ハロゲン化銀粒子は酸性法、中性法、アンモニア法のいずれで得られたものでもよい。

ハロゲン化銀粒子は粒子内において均一なハロゲン化銀組成分布を有するものでも、粒子の内部と表面層で異なるコア/シェル粒子であってもよく、潜像が主として表面にあるいは主として粒子内部に形成されるような粒子であってもよい。

ハロゲン化銀粒子の形状は任意のものを用いることができる。好ましい1つの例は、{100}面を結晶表面として有する立方体である。また、米国特許第4,183,756号、同第4,225,886号、特開昭55-26588号、特公昭55-42737号等の明細書や、ザ・ジャーナル・オブ・フォトグラフィック・サイエンス(J. Photogr. Sci.), 21, 38 (1973)等の文献に記載された方法により、8面体、14面体、12面体等の形状を有する粒子をつくり、これを用いる

こともできる。更に、双晶面を有する粒子を用いてもよい。

ハロゲン化銀粒子は、単一の形状からなる粒子を用いてもよいし、種々の形状の粒子が混合されたものでもよい。

またいかなる粒子サイズ分布を持つものを用いてもよく、粒子サイズ分布の広い乳剤(多分散乳剤)であってもよいし、粒子サイズ分布の狭い乳剤(単分散乳剤)を単独又は数種類混合して用いてもよい。また多分散乳剤と単分散乳剤を混合して用いてもよい。

本発明においては、単分散乳剤を用いることが好ましい。

単分散乳剤中のハロゲン化銀粒子としては、平均粒径 $\bar{r}$ を中心に $\pm 20\%$ の粒径範囲内に含まれるハロゲン化銀重量が全ハロゲン化銀粒子重量の60%以上であるものが好ましく、特に好ましくは70%以上、更に好ましくは80%以上である。

ここに平均粒径 $\bar{r}$ とは、粒径 $r_i$ を有する粒子

の頻度 $n_i$ と $r_i^3$ との積 $n_i \times r_i^3$ が最大になるときの粒径を意味する。

(有効数字3桁、最小桁数字は四捨五入する)

ここで言う粒径とは、球状のハロゲン化銀粒子の場合はその直径、また立方体や球状以外の形状の粒子の場合は、その投影像を同面積の円像に換算した時の直径を表す。

粒径は例えば該粒子を電子顕微鏡で1万倍から5万倍に拡大して撮影し、そのプリント上の粒子直径又は投影時の面積を実測することによって得ることができる。(測定粒子個数は無差別に1000個以上あることとする。)

本発明において好ましくは高度の単分散乳剤であり、下記式によって定義される変動係数(単分散度)が20以下のものが好ましく、より好ましくは15以下のものである。

$$\text{変動係数}(\sigma/\bar{r}) = \frac{\text{粒径標準偏差}}{\text{平均粒径}} \times 100$$

(分散度)

ここに平均粒径及び粒径標準偏差は前記定義の $r_i$ から求めるものとする。単分散乳剤は特開昭

54-48521号、同58-49938号及び同60-122935号等を参考にして得ることができる。

ハロゲン化銀乳剤は、常法により化学増感することができる。即ち、銀イオンと反応できる硫黄を含む化合物や、活性ゼラチンを用いる硫黄増感法、セレン化合物を用いるセレン増感法、還元性物質を用いる還元増感法、金その他の貴金属化合物を用いる貴金属増感法などを単独又は組み合わせて用いることができる。

上記のような化学増感の終了後に例えば4-ヒドロキシ-8-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン等の安定剤を使用できる。更に必要であればチオエーテル等のハロゲン化銀溶剤を用いてもよい。またメルカプト基含有化合物、含窒素ヘテロ環化合物又は増感色素のような化合物をハロゲン化銀粒子の形成時、または粒子形成終了の後に添加して用いてもよい。

本発明において、乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、粒子を形成する過程及び/又は成長さ

せる過程で、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩又はその錯塩、ロジウム塩又はその錯塩、鉄塩又はその錯塩を用いて金属イオンを添加し、粒子内部に及び／又は粒子表面に包含させることができ、又適当な電位的雰囲気におくことにより、粒子内部及び／又は粒子表面に還元増殖核を付与できる。

ハロゲン化銀粒子を含有する乳剤は、ハロゲン化銀粒子の成長の終了後に不要な可溶性塩類を除去してもよいし、或いは含有させたままでもよい。該塩類を除去する場合には、リサーチ・ディスクロージャー 17843号記載の方法に基づいて行うことができる。

ハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中、或いは写真処理中のカブリの防止、又は写真性能を安定に保つ事を目的として化学熱成中、化学熱成の終了時、及び／又は化学熱成の終了後ハロゲン化銀乳剤を塗布するまでに、アゾール類例えばベンゾチアゾリウム塩、ニトロインダゾール類、トリアゾール類、ベンゾトリアゾール

類、ベンズイミダゾール類（特にニトロ又はハロゲン置換体）、ヘテロ環メルカプト化合物類例えばメルカプトチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトテトラゾール類（特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール）、メルカプトピリジン類、カルボキシル基やスルホン基等の水溶性基を有する上記のヘテロ環、メルカプト化合物類、チオケト化合物例えばオキサゾリンチオン、アザインデン類例えばテトラザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1,3,3a,7）テトラザインデン類）、ベンゼンチオスルホン酸類、ベンゼンスルフィン酸等のようなカブリ防止剤又は安定剤を加えることができる。

使用できる化合物の一例は、ケー・ミース（K. Mees）著、ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス（The Theory of the Photographic Process、第3版、1986年）に原文献を挙げて記載されている。

これらの更に詳しい具体例及びその他の使用方

法については、例えば米国特許 3,954,474号、同 3,982,847号、同 4,021,248号又は特公昭52-28880号の記載を参考にできる。

又、写真構成層中に米国特許 3,411,911号、同 3,411,912号、特公昭 45-5331号等に記載のアルキルアクリレート系ラテックスを含むことができる。

感光材料に下記各種添加剤を含んでもよい。すなわち、増粘剤又は可塑剤として例えば米国特許 2,860,404号、特公昭 43-4839号、西独国出願公告 1,904,604号、特開昭48-83715号、ベルギー国特許 782,833号、米国特許 3,767,410号、ベルギー国特許 588,143号の各明細書に記載されている物質、すなわちスチレン-マレイン酸ソーダ共重合体、デキストランサルフェート等；硬膜剤としては、アルデヒド系、エポキシ系、エチレンイミン系、活性ハロゲン系、ビニルスルホン系、イソシアネート系、スルホン酸エステル系、カルボジイミド系、ムコクロル酸系、アシロイル系等の各種硬膜剤；紫外線吸収剤としては、例えば米国特

許 3,253,821号、英国特許 1,308,349号の各明細書等に記載されている化合物、特に2-(2'-ヒドロキシ-5-3級ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-3級ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3'-3級ブチル-5'-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-3級ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール等を挙げることができる。更に塗布助剤、乳化剤、処理液等に対する浸透性の改良剤、拘束剤或いは感光材料の種々の物理的性質をコントロールするために用いられる界面活性剤としては英国特許 548,532号、同 1,218,388号、米国特許 2,028,202号、同 3,514,283号、特公昭 44-26580号、同43-17922号、同43-17926号、同 43-3186号、同43-20785号、仏国特許 202,588号、ベルギー国特許 773,459号、特開昭 48-101118号等に記載されているアニオン性、カチオン性、非イオン性或いは両性の化合物を使用することができるが、これらのうち にスルホン基を有するア

ニオン界面活性剤、例えばコハク酸エステルスルホン化物、アルキルベンゼンスルホン化物等が好ましい。又、帯電防止剤としては特公昭46-24159号、特開昭48-89979号、米国特許 2,882,157号、同 2,972,535号、特開昭48-20785号、同48-43130号、同48-90391号、特公昭46-24158号、同48-38312号、同48-43809号、特開昭47-33827号の各公報に記載されている化合物がある。

感光材料の構成層にはマツト剤、例えばスイス特許 330,158号に記載にシリカ、仏国特許 1,296,895号に記載のガラス粉、英国特許 1,173,181号に記載のアルカリ土類金属又はカドミウム、亜鉛などの炭酸塩などの無機物粒子；米国特許 2,322,037号に記載の澱粉、ベルギー特許 625,451号或いは英国特許 981,198号に記載された澱粉誘導体、特公昭 44-3643号に記載のポリビニルアルコール、スイス特許 330,158号に記載されたポリステレン或いはポリメチルメタクリレート、米国特許 3,079,257号に記載のポリアクリロニトリル、米国特許 3,022,168号に記載のポリカーボネート

のような有機物粒子を含むことができる。マツト剤の平均粒径は、2～8 $\mu$ mが好ましい。

感光材料の構成層にはスベリ剤、例えば米国特許 2,588,756号、同 3,121,060号に記載の高級脂肪族の高級アルコールエステル、米国特許 3,295,878号に記載のカゼイン、英国特許 1,263,722号に記載の高級脂肪族カルシウム塩、英国特許 1,313,384号、米国特許 3,042,522号、同 3,489,567号に記載のシリコン化合物などを含んでもよい。流動パラフィンの分散物などもこの目的に用いることができる。

感光材料には、更に目的に応じて種々の添加剤を用いることができる。これらの添加剤は、より詳しくは、前述のものも含めリサーチディスクロージャー第 176巻Item 17643 (1978年12月)及び同 187巻Item 18716 (1979年11月)に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめて示した。

添加剤種類	RD17643	RD18716
1. 化学増感剤	23頁	648頁右欄
2. 感度上昇剤		同上
3. 分光増感剤 強色増感剤	23～24頁	648頁右欄～ 649頁右欄
4. 増白剤	24頁	
5. かぶり防止剤 及び安定剤	24～25頁	649頁右欄
6. 光吸収剤、 フィルター染料、 紫外線吸収剤	25～26頁	649頁右欄～ 649頁左欄
7. ステイン防止剤	25頁右欄	650頁左～右欄
8. 色素画像安定剤	25頁	
9. 硬膜剤	26頁	651頁左欄
10. バインダー	26頁	同上
11. 可塑剤・潤滑剤	27頁	650頁右欄
12. 塗布助剤・ 界面活性剤	26～27頁	同上
13. スタック防止剤	27頁	同上

ハロゲン化銀乳剤のバインダーとしては、ゼラチンを用いることが通常であるが、必要に応じて、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子のグラフトポリマー、それ以外の蛋白質、糖誘導体、

セルロース誘導体、単一或いは共重合体の加き合成親水性高分子物質等の親水性コロイドも用いることができる。

ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか酸処理ゼラチン、ビュレチン・オブ・ソサエティー・オブ・ジャパン (Bull. Soc. Sci. Phot. Japan) No. 16、30頁 (1966) に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いてもよく、又ゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。ゼラチン誘導体としては、ゼラチンに例えば酸ハライド、酸無水物、イソシアナート類、プロモ酢酸、アルカンサルトン類、ビニルスルホンアミド類、マレイニイミド化合物類、ポリアルキレオンキッド類、エポキシ化合物類等種々の化合物を反応させて得られるものが用いられる。その具体例は米国特許 2,614,828号、同 3,132,845号、同 3,188,848号、同 3,312,553号、英国特許 881,414号、同 1,033,189号、同 1,005,784号、特公昭42-26845号などに記載されている。

蛋白質としては、アルブミン、カゼイン、セル



ロース誘導体としてはヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロースの硫酸エステル、又は糖誘導体としてはアルギン酸ソーダ、でん粉誘導体が挙げられ、前記ゼラチンと併用してもよい。

前記ゼラチンと他の高分子のグラフトポリマーとしてはゼラチンにアクリル酸、メタアクリル酸、それらのエステル、アミドなどの誘導体、アクリロニトリル、スチレンなどの加ビニル系モノマーの単一（ホモ）又は共重合体をグラフトさせたものを用いることができる。ことに、ゼラチンとある程度相容性のあるポリマー例えばアクリル酸、アクリルアミド、メタアクリルアミド、ヒドロキシアルキルメタアクリレート等の重合体とのグラフトポリマーが好ましい。これらの例は、米国特許 2,763,825号、同 2,831,767号、同 2,856,884号などに記載されている。

感光材料において、例えばハロゲン化銀乳剤層その他の層は写真感光材料に通常用いられている可塑性支持体の片面又は両面に塗布して構成する

感光材料において、写真乳剤層その他の親水性コロイド層は種々の塗布法により支持体上又は他の層の上に塗布できる。塗布には、ディップ塗布法、ローラー塗布法、カーテン塗布法、押し出し塗布法等を用いることができる。

次に本発明の感光材料の処理方法を説明する。

本発明はラインスピードが1500mm/min以上の自動現像機を用い、現像・定着・水洗及び／又は安定化処理時間が40秒以内という超迅速処理を行なう点に特徴を有する。

現像液、特に黑白現像液に用いる現像主薬には良好な性能を得やすい点で、ジヒドロキシベンゼン類と1-フェニル-3-ピラゾリドン類の組合せが好ましい。勿論この他にp-アミノフェノール系現像主薬を含んでもよい。

上記ジヒドロキシベンゼン現像主薬としてはハイドロキノン、クロロハイドロキノン、プロモハイドロキノン、イソプロピルハイドロキノン、メチルハイドロキノン、2,3-ジクロロハイドロキノン、2,5-ジクロロハイドロキノン、2,3-ジプロモ

ことができる。本発明においては感光材料のハロゲン化銀乳剤層側のゼラチン量は1㎡あたり10g以下が好ましい。

前記可塑性支持体として有用なものは、硫酸セルロース、酢酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート等の半合成又は合成高分子からなるフィルム、バライタ紙又はα-オレフィンポリマー（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/ブテン共重合体）等を塗布又はラミネートした紙などである。

支持体は、染料や顔料を用いて着色されていてもよく、遮光を目的として青色にしてもよい。これらの支持体の表面は一般に、ハロゲン化銀乳剤層等との接着をよくするために下塗処理される。下塗処理は、特開昭 52-104913号、同59-18948号、同59-19940号、同59-11941号各公報に記載されている処理が好ましい。

支持体表面には、下塗処理の前又は後にコロナ放電、紫外線照射、火焰処理等を実施してもよい。

ハイドロキノン、2,5-ジメチルハイドロキノンなどがあるが、特にハイドロキノンを好ましい。

上記1-フェニル-3-ピラゾリドン又はその誘導体の現像主薬としては1-フェニル-4,4'-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4'-メチル-4'-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4,4'-ジヒドロキシメチル-3-ピラゾリドンなどがある。

上記p-アミノフェノール系現像主薬としてはN-メチル-p-アミノフェノール、p-アミノフェノール、N-(β-ヒドロキシエチル)-p-アミノフェノール、N-(4-ヒドロキシフェニル)グリシン、2-メチル-p-アミノフェノール、p-ベンジルアミノフェノール等があるが、なかでもN-メチル-p-アミノフェノールが好ましい。

現像主薬は通常0.01モル/l～1.2モル/lの量で用いられるのが好ましい。

現像液に保恒剤として亜硫酸塩が用いられるが、このような亜硫酸塩としては亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸リチウム、亜硫酸ア

ンモニウム、重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸カリウム、ホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウムなどがある。亜硫酸塩は0.2モル/ℓ以上、特に0.4モル/ℓ以上が好ましい。また、上限は2.5モル/ℓまでとするのが好ましい。

現像液のpHは9～13までの範囲が好ましく、更に好ましくはpH10～12までの範囲である。pH調整のために用いるアルカリ剤には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、第三リン酸ナトリウム、第三リン酸カリウムの如きpH調整剤を含む。特開昭61-28708号（ホウ酸塩）、特開昭60-33639号（例えば、サッカロース、アセトオキシム、5-スルホサルチル酸）、リン酸塩、炭酸塩などの緩衝剤を用いてもよい。

上記成分以外に用いられる添加剤としては、臭化ナトリウム、臭化カリウム、沃化カリウムの如き現像抑制剤：エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジメチルホルムアミド、メチルセロソルブ、ヘキセンングリコール、エタノール、メタノールの如き有機溶

剤：1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、2-メルカプトベンツイミダゾール-5-スルホン酸ナトリウム塩等のメルカプト系化合物、5-ニトロインダゾール等のインダゾール系化合物、5-メチルベンツトリアゾール等のベンツトリアゾール系化合物などのカブリ防止剤を含んでもよく、更に必要に応じて色調剤、界面活性剤、消泡剤、硬水軟化剤、特開昭58-108244号記載のアミノ化合物などを含んでもよい。

本発明においては現像液に、銀汚れ防止剤、例えば特開昭56-24347号に記載の化合物、特開昭56-108244号に記載のアルカノールアミンなどのアミノ化合物を用いることができる。

その他L. F. A. メソン著「フォトグラフィック・プロセス・ケミストリー」、フォーカル・プレス刊（1966年）の228～229頁、米国特許第2,193,015号、同2,592,384号、特開昭48-64933号などに記載のものを用いてもよい。

本発明において「現像時間」、「定着時間」とは各々、処理する感光材料が自現像の現像タンク

液に浸漬してから次の定着液に浸漬するまでの時間、定着タンク液に浸漬してから次の水洗タンク液（安定タンク液）に浸漬するまでの時間をいう。また「水洗時間」とは、水洗タンク液に浸漬している時間をいう。また「乾燥時間」とは通常35℃～100℃好ましく40℃～80℃の熱風が吹きつけられる乾燥ゾーンが、目現機には設置されているが、その乾燥ゾーンに入っている時間をいう。

現像温度及び時間は約25℃～50℃で15秒以下であることが好ましいが、より好ましくは30℃～40℃で6秒～15秒である。

次に定着液はチオ硫酸塩を含む水溶液であり、pH3.8以上が好ましく、より好ましくはpH4.2～5.5である。

定着剤としてはチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムがあるが、チオ硫酸イオンとアンモニウムイオンとを必須成分とするものであり、定着速度の点からチオ硫酸アンモニウムが特に好ましい。定着剤の使用量は適宜変えることができ、一般には約0.1～約8モル/ℓである。

定着液には硬膜剤として作用する水溶性アルミニウム塩を含んでも良く、それらには、例えば塩化アルミニウム、硫酸アンモニウム、カリ明ばんなどがある。

定着液には、酒石酸、クエン酸あるいはそれらの塩を単独で、あるいは2種以上併用することができる。これらの化合物に定着液1ℓにつき0.005モル以上含むものが有効で、特に0.01モル/ℓ～0.03モル/ℓが有効である。具体的には、酒石酸、酒石酸カリウム、酒石酸ナトリウム、酒石酸カリウムナトリウム、クエン酸、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、クエン酸リチウム、クエン酸アンモニウムなどがある。

定着液には所望により保恒剤（例えば、亜硫酸塩、重亜硫酸塩）、pH緩衝剤（例えば、酢酸、硝酸）、pH調整剤（例えば、硫酸）、硬水軟化剤のあるキレート剤や特開昭60-213562号記載の化合物を含むことができる。

定着温度及び時間は約20℃～約50℃で3秒～30秒が好ましいが、30℃～40℃で6～30秒がより

好ましく、更に好ましくは30℃～40℃で6秒～15秒である。

定着液濃縮液が本発明の方法で自動現像機に、感光材料が処理されるに従って、それを希釈する水と共に補充される場合、定着液濃縮液はI剤で構成されることが最も好ましいことは現像液の場合と同じである。

I剤として定着液原液が安定に存在しうるのはpH 4.5以上であり、より好ましくはpH 4.85以上である。pH 4.5未満では、特に定着液が実際に使われるまでの期間長年放置された場合にチオ硫酸塩が分解して最終的には酸化してしまうためである。従ってpH 4.5以上の範囲では亜硫酸ガスの発生も少なく、作業環境上も良くなる。pHの上限はそれほど厳しくないが余り高pHで定着されると、以後水洗されても膜pHが高くなって膜膨潤が大きくなり従って乾燥負荷が大きくなるのでpH 7まで位が限度である。アルミニウム塩を使って硬膜する定着液ではアルミニウム塩の析出沈殿防止pH 5.5までが限界である。

現像液及び定着液用の調液希釈水及び水洗水又は安定化液を共通の一種のストック槽から供給でき、自動現像機の更なるコンパクト化が可能となる。

防霉手段を施した水を水洗水又は安定化液に併用すると、水垢の発生等が有効に防止し得るため、感光材料1㎡当たり0～3ℓ、好ましくは0～1ℓの節水処理を行うことができる。

ここで、補充量が0の場合とは、水洗槽中の水洗水が自然蒸発等により減少した分だけ適宜補充する以外は全く補充を行わない、即ち実質的に無補充のいわゆる「ため水」処理方法を行なう場合をいう。

補充量を少なくする方法として、古くより多段向流方式（例えば2段、3段など）が知られている。この多段向流方式を本発明に適用すれば定着液の感光材料はだんだんと清浄な方向、つまり定着液で汚れていない処理液の方に順次接触して処理されて行くので、更に効のよい水洗がなされる。これによれば、不安定なチオ硫酸塩等が適度

本発明は現像液または定着液のいずれかが上記のような希釈水を必要としない（すなわち原液のままで補充する）いわゆる使用液であっても構わない。

各濃縮液の処理タンク液への供給量及び希釈水との割合割合はそれぞれ濃縮液の組成に依存して種々変化するができるが、一般に濃縮液対希釈水は1対0～8の割合で、これらの現像液、定着液各々の全量は感光材料1㎡に対して50ℓから1500ℓであることが好ましい。

本発明においては感光材料は現像・定着した後水洗又は安定化処理が施される。

水洗又は安定化処理は本分野で公知のあらゆる方法を適用することができ、本分野で公知の種々の添加剤を含有する水を水洗水又は安定化液として用いることもできる。防霉手段を施した水を水洗水又は安定化液に使用することにより、感光材料1㎡当たり3ℓ以下の補充量という節水処理も可能となるのみならず、自現像設置の配管が不要となり更にストック槽の削減が可能となる。即ち

に除去され、変退色の可能性が一層小さくなって、更に著しい安定化効果が得られる。水洗水も従来に比べて、非常に少ない量ですむ。

少量の水洗水で水洗するときには特願昭 80-172988号に記載のスクイズローラー洗浄槽を設けることがより好ましい。

更に水洗又は安定化液に防霉手段を施した水を処理に応じて補充することによって生ずる水洗又は安定化液からのオーバーフロー液の一部又は全部は特開昭 80-235133号に記載されているようにその前の処理工程である定着能を有する処理液に利用することもできる。こうすることによって上記ストック水の節水ができ、しかも廃液がより少なくなるためより好ましい。

防霉手段としては、特開昭 80-263939号に記載された紫外線照射法、同 80-263940号に記載された磁場を用いる方法、同 61-131832号に記載されたイオン交換樹脂を用いて純水にする方法、昭 60-253807号、同 60-295884号、同 61-83030号、同 61-51396号に記載の防霉剤を用いる方法を用いるこ

とができる。

更には、L.E.West "Water Quality Criteria" Photo Sci & Eng. Vol.9 No.6(1965)、K.W.Beach "Microbiological Growths in Motion-Picture Processing" SMPTE Journal Vol.85.(1976)、R.O.Deegan, "Photo Processing Wash Water Biocides" J.Imaging Tech.Vol.10.No.6(1984)及び特開昭 57-8542号、同57-58143号、同 58-105145号、同 57-132148号、同58-18631号、同57-97530号、同 57-157244号などに記載されている防菌剤、防バイ剤、界面活性剤などを併用することもできる。

更に水洗浴には、R.T.Kreiman 著 J.Image Tech 10,(6) 242(1984)に記載されたイソチアゾリン系化合物、RESEARCH DISCLOSURE 第 205巻、Item 20528(1981年5月号)に記載されたイソチアゾリン系化合物、同第 228巻、Item 22845(1983年4月号)に記載されたイソチアゾリン系化合物(特開昭 61-51396号に記載された化合物、などを防菌剤(Microbiocide)として併用することもできる。

てはたとえば工学図書発行の「界面活性剤ハンドブック」に記載されている化合物などがある。

上記安定化浴中には画像を安定化する目的で各種化合物が添加される。例えば膜pHを調整する(例えばpH3~8)のための各種の緩衝剤(例えばホウ酸塩、メタホウ酸塩、ホウ砂、リン酸塩、炭酸塩、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、アンモニア水、モノカルボン酸、ジカルボン酸、ポリカルボン酸などを組み合わせて使用)やホルマリンなどのアルデヒドを代表例として挙げることができる。その他、キレート剤、殺菌剤(チアゾール系、イソチアゾール系、ハロゲン化フェノール、スルファニルアミド、ベンゾトリアゾールなど)、界面活性剤、蛍光増白剤、硬膜剤などの各種添加剤を使用してもよく、同一もしくは異種の目的の化合物を2種以上併用しても良い。

また、処理液の膜pH調整剤として塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、亜硫酸アンモニウム、チオ硫酸アンモニウム等の各種アンモニウム塩を添加す

更に防菌剤の具体例としては、フェノール、4-クロロフェノール、ペンタクロロフェノール、クレゾール、o-フェニルフェノール、クロロフェン、ジクロロフェン、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒド、クロルアセトアミド、p-ヒドロキシ安息香酸エステル、2-(4-チアゾリン)-ベンゾイミダゾール、ベンゾイソチアゾリン-3-オン、ドデシル-ベンジル-ジメチルアンモニウムクロライド、N-(フルオロジクロロメチルチオ)-フタルイミド、2,4,4'-トリクロロ-2'-ハイドロオキシジフェニルエーテルなどである。

防菌手段を施して水ストック槽に保存された水は前記現像液、定着液などの原液の希釈水として用いることが出来、防菌剤の添加量は好ましくは0.01~10g/l、より好ましくは0.1~5g/lである。

更に水洗水中には銀画像安定化剤の他に水腫ムラを防止する目的で、各種の界面活性剤を添加することができる。界面活性剤としては、陽イオン型、陰イオン型、非イオン型および両イオン型のいずれを用いてもよい。界面活性剤の具体例とし

るのが画像保存性を良化するために好ましい。

上記の方法による水洗または安定浴温度及び時間は0℃~50℃で3秒~30秒が好ましいが、15℃~40℃で6秒から30秒がより好ましく、更には15℃~40℃で8秒から15秒が好ましい。

本発明の方法によれば、現像、定着及び水洗された写真材料は水洗水をしぼり切る、すなわちスクイズローラ法を経て乾燥される。乾燥は約40℃~約100℃で行なわれ、乾燥時間は周囲の状態によって適宜変えられるが、通常は約5秒~1分であり、より好ましくは40℃~80℃で約5秒~30秒である。

本発明においては、感光材料における膨潤百分率を低減する程その乾燥時間を短縮できるという更に優れた効果を発揮する。

本発明の方法によれば、現像、定着、水洗及び乾燥されるまでのいわゆるDry to Dryの処理時間は100秒以内、好ましくは80秒以内、更に好ましくは50秒以内で処理されることである。

ここで"dry to dry"とは処理される感材の先

端が目現機のフィルム挿入部分に入った瞬間から、処理されて、同先端が目現機から出てくる瞬間までの時間をいう。

#### (実施例)

以下、本発明の実施例を挙げて本発明を更に詳説するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

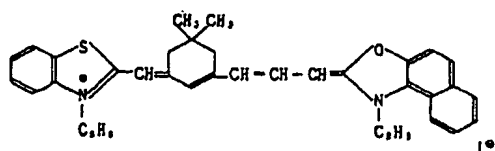
#### (乳剤層用塗布液の調製)

ゼラチンと塩化ナトリウムと水が入った40℃に加温された容器に、硝酸銀水溶液とハロゲン化銀1モル当たり $2 \times 10^{-4}$ モルのヘキサクロロイリジウム酸カリウム塩と $4 \times 10^{-1}$ のヘキサプロモジウム塩を添加した臭化カリウムと塩化ナトリウムの混合水溶液とをダブルジェット法より添加して、臭化銀を35モル%含む塩臭化銀粒子(分布の広さ9%, 立方晶, 粒径 $0.25 \mu\text{m}$ )をpH 3.0, pAg 7.7に保ちながら調整し、pHを5.9にもどした後に常法により脱塩した。

この乳剤を金、硫黄増感し、増感色素(a)をハロゲン化銀1モル当たり80mg添加し、更にハロゲン化銀1モル当たり、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールを70mg、4-ヒドロキシ-8-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを1.2g、ゼラチンを

加えて熟成を停止した後、更にハイドロキノンを4g、臭化カリウムを3g、サポニンを5g、スチレン-マレイン酸共重合体を2g、アクリル酸エチルの高分子ポリマーラテックスを3g添加し、硬膜剤として1-ヒドロキシ-3,5-ジクロロトリアジンナトリウム塩を添加し調製した。

#### 増感色素(a)



#### (保護層用の塗布液の調製)

ゼラチン500gの水溶液に臭化カリウム 10g、1-デシル-2-(3-イソペンチル)サクシネート-2-スルホン酸ソーダを4g添加し、平均粒径 $5 \mu\text{m}$ である不定型シリカを100g添加分散し調製した。

#### (ハレーション防止層用塗布液の調製)

次に、ゼラチン 40gの水 液に下記に示す様に分散した蛍光増白剤及び染料を表1の様に添加し、さらに増粘剤としてスチレン-マレイン酸共

重合体の4%水溶液を 15ml加えてハレーション防止層用塗布液を調製した。

#### 油性蛍光増白剤乳化分散物の調製

油性蛍光増白剤5.0gをクレジルジフェニルホスフェート200mlと酢酸エチル100mlの混合溶液に溶解し、この溶液全量をトリプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムを3g含む12%ゼラチン水溶液 1500ml中に添加し、超音波分散機を用いて乳化分散した後、アクリル酸ブチルポリマーラテックスを固形分として200g加えて油性蛍光増白剤乳化分散物を調製した。

#### (試料の調製)

このようにして調製されたハレーション防止層用塗布液、乳剤層用塗布液および保護層用塗布液を、親水性コロイドバックキ層(支持体のハロゲン化銀乳剤層を少なくとも一層有する面と反対側に設けられる)と下塗層を有し、TiO<sub>2</sub>を15%含有する厚さ $110 \mu\text{m}$ のポリエチレンコート紙上に同時3層塗布した。

得られた試料の塗布量は $1.4 \text{g}/\text{m}^2$ 、ゼラチン

塗布量はハレーション防止層が 0.8g/m<sup>2</sup>、乳剤層が 1.2g/m<sup>2</sup>、保護層が 0.8g/m<sup>2</sup>であった。

この様にして得られた試料を一部に線画撮影用フィルムで撮影した7級明朝のネガ文字像を重ね光学クサビ及びコダックラッテンフィルターNo. 88Aを通してキセノンフラッシュで10<sup>-3</sup>秒の閃光露光した後、下記の現像液と定着液を用いて、通常のローラー型自動現像機にて下記条件にて処理し、白度、残色、保存性、画質の評価を行なった。

#### (白度)

白度は上記処理にて得られた試料にて目視評価を行い、5段階評価し、5が最良、1が悪く、3以上を実用可とした。

#### (残色)

残色は10段階に分けて評価し、10が最良であり、1～4が使用不可、5以上が使用可能なレベルである。

#### (感度)

感度は反射型濃度計を用い、カブリ濃度(未露

光部)+1.8の濃度を与える時の露光量の逆数の値を試料No. 1の塗布直後感度を100とする相対値で示した。また塗布後、50℃50%で3日加熱処理を行なったものについても下記処理を行なった後測定した。

#### (画質)

画質は上記処理にて得られた試料の文字を100倍のルーペにて目視評価を行い、5段階評価で5が最良、1が悪く、3以上が実用可とした。

#### (現像処理条件)

(工 程)	(温 度)	(時 間)
現 像	35 ℃	12 秒
定 着	34 ℃	12 秒
水 洗	常 温	12 秒
乾 燥	50 ℃	10 秒

#### 現像液処方

##### (組成A)

純水(イオン交換水)	150ml
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	2g
ジエチレングリコール	50g
亜硫酸カリウム(55% W/V水溶液)	100ml

亜硫酸	8g
クエン酸ナトリウム・3水塩	8g
酢酸(80% W/V水溶液)	13.6ml

##### (組成B)

純水(イオン交換水)	17ml
硫酸(50% W/V水溶液)	4.7g
硫酸アルミニウム	
(A2O <sub>3</sub> 換算含量が8.1% W/V水溶液)	28.5g

定着液の使用時に水500ml中に上記組成A、組成Bの順に溶かし、1Lに仕上げて用いた。この定着液のpHは約4.3であった。

#### ラインスピード及び処理時間

ラインスピード：表1に記載

処理時間：36秒

尚、同じ処理時間でラインスピードをかえるときには槽の深さとローラーの数をかえて調整した。

られた評価結果を表1に示す。

炭酸カリウム	50g
ハイドロキノン	15g
5-メチルベンゾトリアゾール	200mg
1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール	30mg
水酸化カリウム	使用後のpHを10.4にする量
臭化カリウム	4.5g

##### (組成B)

純水(イオン交換水)	3ml
ジエチレングリコール	50g
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	25mg
酢酸(80%水溶液)	0.3ml
5-ニトロインダゾール	110mg
1-フェニル-3-ピラゾリドン	500mg

現像液の使用時に水500ml中に上記組成A、組成Bの順に溶かし、1Lに仕上げて用いた。

#### 定着液処方

##### (組成A)

チオ硫酸アンモニウム(72.5% W/V水溶液)	240ml
亜硫酸ナトリウム	17g
酢酸ナトリウム・3水塩	6.5g

表 1

試料	染料		蛍光増白剤		照射量 mJ/cm <sup>2</sup>	照射後即日性能				照射後50℃50% 5日後処理性能	備 考
	No	添加量 g/g	No	添加量 g/g		感度	白度	残色	画質	感度	
1	比較 1	100	(II-13)	20	1000	100	4	2	4	65	比 較
2	"	"	"	"	1800	105	4	3	4.5	85	"
3	"	"	"	"	1800	110	4	4	4	70	"
4	"	"	"	"	2400	110	4	8	4	70	"
5	(I-1)	"	"	"	1000	100	4	4	4.0	80	"
6	"	"	"	"	1500	105	5	6	4.5	80	本発明
7	"	"	"	"	1800	110	5	8	4.5	80	"
8	"	"	"	"	2400	110	5	8	4.5	85	"
9	(I-3)	"	"	"	1800	110	5	8	4.5	85	"
10	(I-4)	"	"	"	1800	105	5	10	4.5	85	"
11	(I-5)	"	"	"	1800	110	5	7	4.5	80	"
12	(I-6)	"	"	"	1800	110	5	10	4.5	80	"
13	(I-8)	"	"	"	1800	105	5	9	4.5	85	"

比較例 1

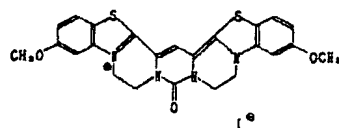


表 1 より明らかな様に、本発明の試料 6～13 は画質が良く、白度が改良され、感度保存性が良く、超迅速処理を行なった時にも残色が少ない事がわかる。

試料 No. 6 において、油溶性蛍光増白剤 (II-13) を (II-2)、(II-9)、(II-16)、(II-25)、(II-26) に代えたことのみ異ならせ、同じ実験を行った結果、いずれの場合も本発明の効果が確認された。

#### (発明の効果)

本発明によれば、高画質で、白度が改良され、感度保存性が良く、さらに超迅速処理を行なった時にも残色が少ない処理方法を提供できる。

特許出願人    コニカ株式会社  
代 理 人    弁理士    坂口 信昭

PTO 2003-5133

Japan Kokai

Japanese Patent Publication

Publication No.: 4-80747

**PROCESSING METHOD FOR HALOGENIZED SILVER PHOTOGRAPHIC  
PHOTOSENSITIVE MATERIAL**

(Harogen ka gin shashin kanko zairyo no shori hoho)

Hiroyuki Goyama et al

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
Washington D.C. September 2003  
Translated by Schreiber Translations, Inc.



Country : Japan  
Document No. : 4-80747  
Document Type : Patent Publication  
Language : Japanese  
Inventor : Hiroyuki Goyama et al  
Applicant : Konica Corporation  
IPC : G 03 C 5/29; 1/83  
Application Date : July 23, 1990  
Publication Date : March 13, 1992  
Foreign Language Title : Harogen ka gin shashin  
kanko zairyo no shori hoho  
English Title : Processing method for  
halogenized silver photographic photosensitive materials

## Specification

### 1. Title of Invention

Processing method for halogenized silver photographic photosensitive materials

### 2. Scope of Patent Claims

(1) The processing method of the halogenized silver photographic photosensitive materials is characterized as a processing method of a halogenized silver photographic photosensitive material having a hydrophilic colloid layer containing at least 1 layer of photosensitive halogenized silver emulsion layer, this has been ultraviolet sensitized and this layer is contained on a support body. At least 1 layer of the above mentioned hydrophilic colloid layer has a large absorption capability of above 700 nm. The hydrophilic colloid layer or another hydrophilic colloid layer consists of a dye material where at least 1 type is the water soluble dye material and consists of an oil soluble fluorescent bleaching agent. The whole process of development, fixing, washing with water and/or stabilizing can be carried out in a processing time of within 40

---

<sup>1</sup> The numbers in the margin indicate pagination in foreign text

seconds using an automatic development machine where the line speed is above 1500 mm/min.

(2) The hydrophilic colloid layer containing the aforementioned dye and oil soluble fluorescent bleaching agent used in the processing method of the halogenized silver photographic photosensitive materials of Claim 1 is characterized as a highlight preventing layer.

### 3. Detailed explanation of the invention

(Industrial field of use)

The invention pertains to the processing method of the halogenized silver photographic photosensitive materials. In further detail, it pertains to the processing method of the halogenized silver photographic photosensitive materials so the residue color is reduced during the ultrahigh speed processing, the preservation property is improved and the whitening effect of the high quality image is improved.

(Prior Art)

When a light source is used in the ultraviolet region as the light source for the light exposure, a bright safe light can be used that is easy to handle. Therefore, a halogenized silver photographic photosensitive material that has been photosensitized in the ultraviolet region was offered. This type of photographic photosensitive material

is used in the so-called scanner system and a exposed image is formed.

The image formation system in the scanner system scans the original image. The light exposure is performed on the halogenized silver photographic photosensitive material based on that image signal. A positive or a negative image is formed corresponding to the original image. The image formation method in the scanner system is used and various types of image recording device can be used. An example of the light source for recording in this scanner type recording system is a semiconductor laser, He-Ne laser, argon laser, light emitting diode (LED) can be used.

/2

On the other hand, a dye is generally used in the ultraviolet photosensitized halogenized silver photographic image printing paper. This absorbs ultraviolet rays since it prevents the highlighting and irradiation so improves the image quality. Also, since a fluorescent bleaching agent is used, the whitening effect is improved after the processing of the halogenized silver photographic printing paper.

When the oil soluble fluorescent bleaching agent is used as the fluorescent bleaching agent, it is difficult for the fluorescent bleaching agent to elute during the

development process. It is known to be better than the water soluble fluorescent bleaching agent.

The technology for adding the oil soluble fluorescent bleaching agent to the photosensitive material was cited in English Patent No. 1,072,815, Patent Publication No. 45-37376 and Patent Publication No. 60 - 134232. The oil soluble fluorescent bleaching agent is dissolved in an organic solvent and added to the photosensitive material.

This oil soluble fluorescent bleaching agent contains the dye that can absorb ultraviolet rays and ultraviolet photodecomposition. This is applied on the halogenized silver photographic printing paper. However, there is the problem in the sensitivity stability and preservation, the sensitivity is reduced under high temperature.

Therefore, the desire is to develop a dye that can be used in the photographic image paper that has excellent sensitivity preservation (in simple terms, preservation property) and improved whitening effect of high image quality.

Up until now, there have been various dyes offered to satisfy the aforementioned requirement. For example, the ozonal dye materials as disclosed in US Patent No. 3,247,127, Patent Publication No. 39-22068, Patent Publication No. 50-81627, Patent Publication No. 52-34716.

The styryl dye disclosed in US Patent No. 1,845,404. The melocyanine dye disclosed in US Patent No. 2,493,747 and the cyanine dye disclosed in US Patent No. 2, 843, 488.

However, a good dye still cannot be discovered that will satisfy the above requirements.

On the other hand, the consumption of the halogenized silver photographic photosensitive material has increased rapidly. Therefore, the development processing number of this halogenized silver photographic photosensitive material has increased. The demand for the high speed development process has increased and the processing amount of time within an hour has also increased. The field of printing tends to be in the fast track. That is, the printing of information has increased and there is an increase in the number of printing. A large volume of printing has to be performed in a short amount of time. To accommodate this demand, a simplified printing process is desired. The photosensitive material for the printing plate must be processed quickly.

However, when the ultrahigh speed process is used in the halogenized silver photographic printing paper that is ultraviolet ray decomposed and sensitized that consists of the oil soluble fluorescent bleaching agent and the

conventional dye, there is the problem of color residue and the color fogging up easily.

(The problems resolved by the invention)

Therefore, the purpose of the invention is to offer a processing method for the halogenized silver photographic photosensitive material so as to improve the whitening effect of the high quality image and to obtain a good preservation property. In addition, there is no color residue or color fogging during the high speed printing process.

(Means for resolving the problems)

The purpose of the invention is to offer a processing method of the halogenized silver photographic photosensitive materials that is characterized as a processing method of a halogenized silver photographic photosensitive material having a hydrophilic colloid layer contain at least 1 layer of photosensitive halogenized silver emulsion layer, this has been ultraviolet sensitized and this layer is contained on a support body. At least 1 layer of the above mentioned hydrophilic colloid layer has a large absorption capability of above 700 nm. The hydrophilic colloid layer or another hydrophilic colloid layer consists of a dye material where at least 1 type is the water soluble dye material and consists of an oil

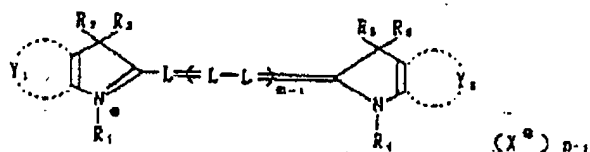
soluble photo bleaching agent. The whole process of development, fixing, washing with water and/or stabilizing can be carried out in a processing time of within 40 seconds using an automatic development machine where the line speed is above 1500 mm/min.

Also, the hydrophilic colloid layer containing the aforementioned dye and oil soluble photo bleaching agent used in the processing method of the halogenized silver photographic photosensitive materials is characterized as a highlighting prevention layer.

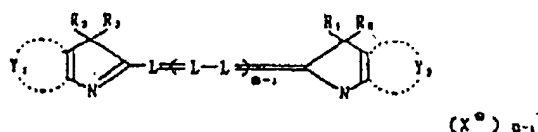
/3

The invention is explained in detail below.  
First, the water soluble dye that has large absorption of above 700 nm is explained.

The water soluble dye that has large absorption of above 700 nm is the dye that is represented with the preferred general formula [Ia], [Ib], [Ic].

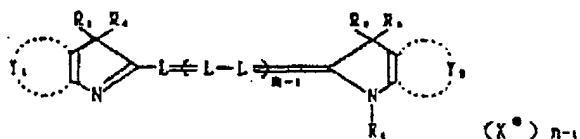


Y1.....(Xe)<sub>n-1</sub>



Y1.....(Xe)<sub>n-1</sub>





Y1.....(Xe)<sup>n-1</sup>

[In the formula, R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub>,R<sub>3</sub>,R<sub>4</sub>,R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> are the alkyl groups. Y<sub>1</sub> and Y<sub>2</sub> are the non-metallic atom groups that is required to form the pyrrolopyridine group. The bond N<sub>0</sub> - R<sub>1</sub> is contained inside Y<sub>1</sub>. The bond N<sub>0</sub>-R<sub>4</sub> is contained inside Y<sub>2</sub>.

R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub>,R<sub>3</sub>,R<sub>4</sub>,R<sub>5</sub>,R<sub>6</sub>,Y<sub>1</sub>,Y<sub>2</sub> in the general formula [Ia], R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub>,R<sub>3</sub>,R<sub>4</sub>,R<sub>5</sub>,R<sub>6</sub>,Y<sub>1</sub>,Y<sub>2</sub> in the general formula [Ib] and R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub>,R<sub>3</sub>,R<sub>4</sub>,R<sub>5</sub>,R<sub>6</sub>,Y<sub>1</sub>,Y<sub>2</sub> in the general formula [Ic] are the groups that can have at least 2 replacement groups of above 1 type of -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OR group or the group containing 2 acid group of dye molecules. R is the hydrogen atom or the alkyl group.

L is the methine group. Xe is the anion group. M shows the integer 4 or 5. N shows the integer 1 or 2. N is 1 during the formation of the dye inside the salt molecule.

An example of the acid group in the aforementioned general formula [Ia],[Ib] and [Ic] is the sulfonic acid group, the carboxylic acid group and phosphonic acid. These acid groups contain various salts. An example of the salts are the alkaline salt such as sodium, potassium, etc. The

organic ammonia salt such as ammonium, triethyl amine and pyridine.

The alkyl group represented by R1,R2,R3,R4,R5 and R4 is the preferred alkyl group of low grade containing 1 - 8 carbon atoms (for example, methyl, ethyl, propyl, i-propyl and butyl salt). It is preferred that it contained a substitution group in addition to the aforementioned acid substitution group or the -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OR group.

The alkyl group represented with R is preferred to be the low grade alkyl group containing below 4 carbon atoms.

An example of the substitution group containing the -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OR group is the hydroxy ethyl group, the hydroxy ethoxy ethyl group, the methoxy ethoxy ethyl group, the hydroxy ethyl carbamoyl methyl group, the hydroxy ethoxy ethyl carbamoyl methyl group, the N, N - dihydroxy ethyl carbamoyl methyl group, the hydroxy ethyl sulfamoyl ethyl group, the methoxy ethoxy ethoxy carbonyl methyl group.

It is preferred that it contains Y1 and Y2. An example of the other substitution group is the sulfur group (containing salt), the carboxy group (containing salt), the hydroxy group, the cyano group, the halogen atom (for example, fluorine, chlorine, bromine).

It is preferred that it consists of the methine group and the substitution group represented by L. An example of

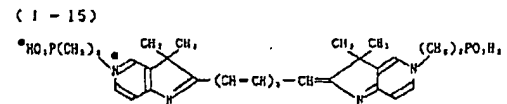
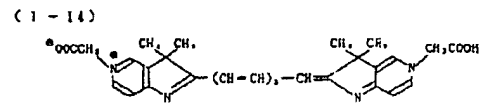
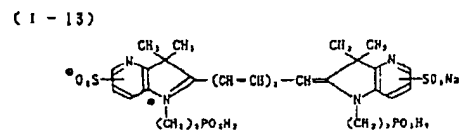
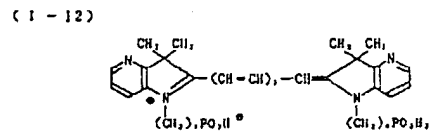
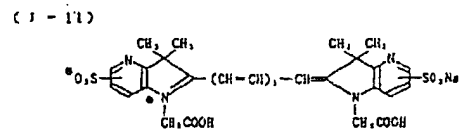
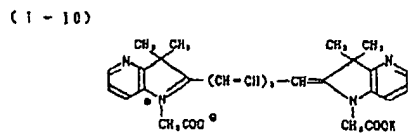
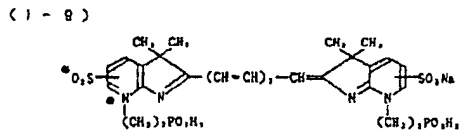
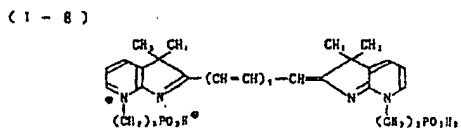
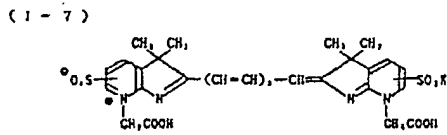
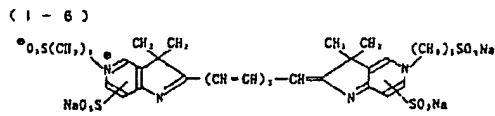
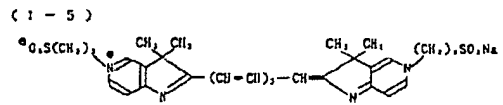
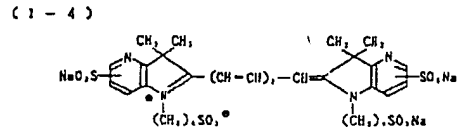
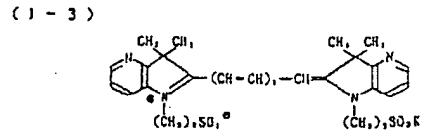
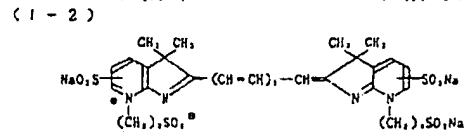
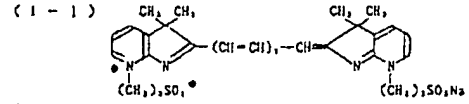
the substitution group is the low grade alkyl group (for example, methyl, ethyl, 3 - hydroxy propyl, 2 - sulfoethyl group) of non-substitution or substitution of 1 - 5 number of carbon atoms, the halogen atoms (for example, fluorine, chlorine and bromine), the allyl group (for example, the phenyl group) and the alkoxy group (for example, methoxy, ethoxy, etc). Also, it is preferred that 6 member ring (for example, 4,4 - dimethyl cyclohexane group) is formed containing 3 methine group that are bonded to the substitution group of the methine group.

The anion represented with Xe is not particularly limited but the specific examples are such as the halogen ions, the p - toluene sulfonic acid ion, ethyl sulfuric acid ions.

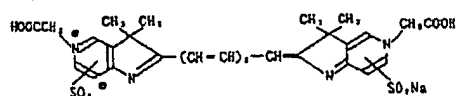
The specific examples of the dye represented with the general formulae [Ia], [Ib] and [Ic] used in the invention are shown below but the use is not limited to these.

/4

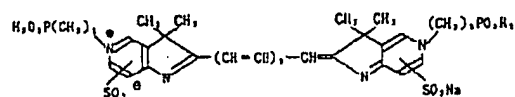
以下に示すが、これらに限定されない。



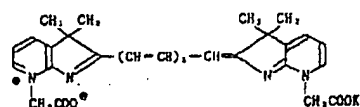
(1-16)



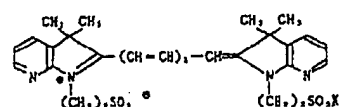
(1-17)



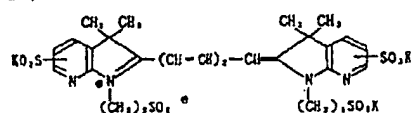
(1-18)



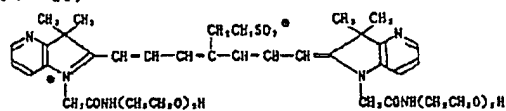
(1-19)



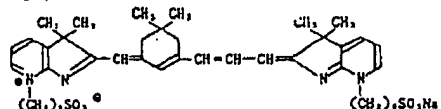
(1-20)



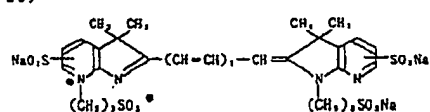
(1-26)



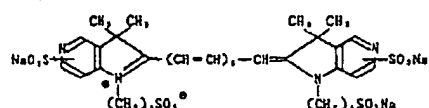
(1-27)



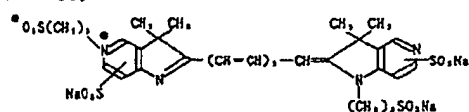
(1-28)



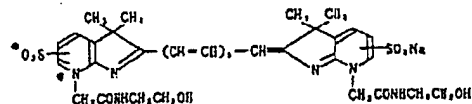
(1-29)



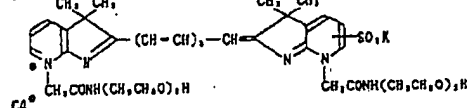
(1-30)



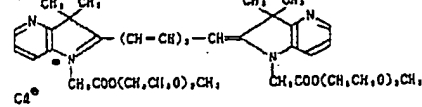
(1-21)



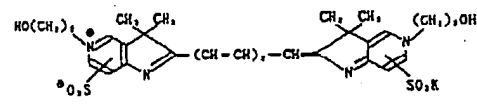
(1-22)



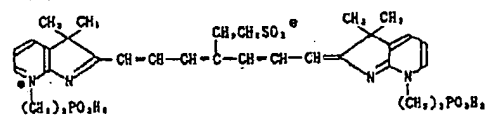
(1-23)



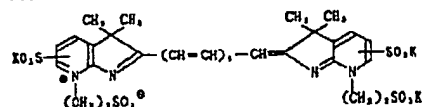
(1-24)



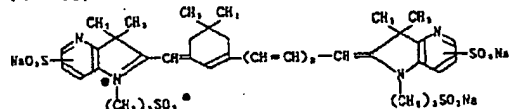
(1-25)



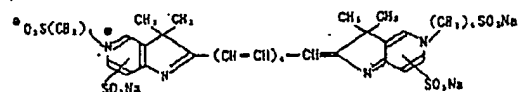
(1-31)



(1-32)

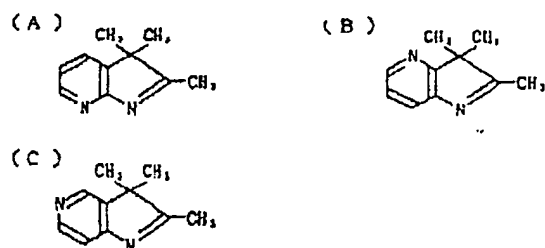


(1-33)



The aforementioned dye can be synthesized according to the method in Journal of Chemical Society (J. Chem. Soc.) p. 188 (1993 year), US Patent 2, 895, 855 and Patent Publication No. 62 - 123454.

The next chemical compounds given below are used as the mother core of the aforementioned dye.



Compound (A) can be synthesized according to the method stated in J. Chem. Soc. 3202 (1958) and according to the method stated in English Patent No. 870,753.

Compound (B) can be synthesized according to the method stated in J. Chem. Soc. 584 (1961).

Compound (C) can be synthesized according to the method stated in English Patent No. 841,588.

The reaction can be carried out for the fourth grade conversion and the sulfonic process using these mother cores. Also, the aliphatic reaction can be carried out via the hydrazon by synthesizing the N-alkyl-N-pyridil hydradine according to the synthesis method cited in J. Chem. Soc. 3202 (1959) and J. Chem. Soc. 584 (1961). L - alkyl substitution - 3H - pyloropyridine derivative can be

obtained by oxidizing as necessary. This produces good results.

The above dye is dissolved in a suitable solvent (for example, water, alcohol (for example, methanol, ethanol, etc), methyl cellosolve or the mixture of these), it is added during the paint distribution for the hydrophilic colloid layer.

The aforementioned dye can be used by combining more than 2 of the above examples.

In the invention, it is preferred that any of the compounds that are represented by the above general formula (Ia), (Ib) or (Ic) are contained in 1 type of photo processing material. Also, it can be used by combining 2 or more types of the above examples (for example, the compound represented with the same general formula or the same compound represented by another formula).

The usage amount of the specific dye is not particularly restricted but can be changed as needed. However, in general, it is  $10^{-1}$  g/m<sup>2</sup> - 1.0 g/m<sup>2</sup>. In particular, the amount is preferred in this range,  $10^{-2}$  g/m<sup>2</sup> - 0.5 g/m<sup>2</sup>.

The aforementioned dye is used as the irradiation prevention dye that is contained in the halogenized silver photographic photosensitive emulsifier. Also, it can be

used as the filter - dye or the highlighting prevention contained in the non-photosensitive hydrophilic colloid layer. Also, it is used as the dye to provide safe light added to the layer (protective layer) that is positioned on the upper part in the hydrophilic colloidal layer that is non-photosensitive. It is preferred that it is used as the highlighting prevention dye contained in the highlighting prevention layer of the invention.

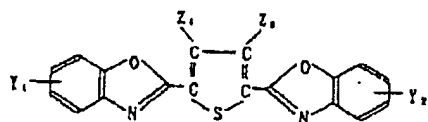
The oil soluble fluorescent bleaching agent is used in the invention.

An example of the oil soluble fluorescent bleaching agent is the substitution thiophine group cited in US Patent No. 3, 135,762 and the substitution cumaline and the substitution stilven as cited in English Patent No. 786,234. The oil soluble bleaching agent as disclosed in Patent Publication No. 45-37376 and Patent Publication No. 50-126732 are very useful.

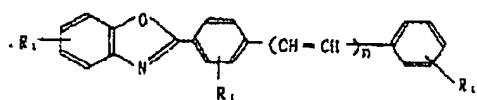
The examples of the oil soluble fluorescent bleaching agent are the ones represented by the general formulae



[IIa], [IIb], [IIc] and [IIId] shown below.



一般式 (II b)



一般式 (II c)

